

Eliminación de boro de soluciones salinas por extracción líquido-líquido

Agustina Orce¹

Silvana Valdez²

Horacio Flores³

¹ Consejo de Investigación UNSa
Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta
E-mail: svaldez@unsa.edu.ar

^{2,3} Consejo de Investigación UNSa
Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta
INIQUI-CONICET
E-mail: agustina.orce@gmail.com
E-mail: hrflores@unsa.edu.ar

94



RESUMEN

El presente trabajo se focalizó en la eliminación de boro de soluciones acuosas mediante el proceso de extracción líquido-líquido utilizando *2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol* (TMPD) disuelto en una solución de n-octanol-kerosén. Se estudió la extracción de boro de soluciones sintéticas conteniendo 202 y 1069 ppm B, así como también de una salmuera natural (973 ppm B) y de un agua madre del proceso de obtención de ácido bórico (6500 ppm B). Los ensayos se llevaron a cabo a 25°C y 880 hPa. Los resultados muestran que la eliminación de boro es independiente de la concentración de n-octanol. Mediante este método puede eliminarse más del 90% del boro presente. Se estudió también la extracción por etapas, la regeneración de las soluciones extractantes y la eficiencia de las soluciones regeneradas.

ABSTRACT

This paper focused on boron elimination from aqueous solutions by the liquid-liquid extraction method using *2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol* (TMPD), dissolved in a mixture of n-octanol and kerosene. In the experiences, synthetics solutions containing 202, and 1069 ppm B, a natural brine (973 ppm B) and a mother liquor from boric acid manufacture (6,500 ppm B) were used. All experiences where perform at 25°C and 880 hPa. Results showed that boron extraction is independent of n-octanol concentration. More than 90% of boron was eliminated by this method. Extraction in stages, organic solutions regeneration and efficiency of the regenerated solutions were also studied.

PALABRAS CLAVE

Boro; Extracción líquido-líquido; *2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol*

INTRODUCCIÓN

El ácido bórico es uno de los boratos con mayor uso a nivel industrial, siendo empleado en diversas industrias tales como la del vidrio y cerámica, farmacéutica y en el control de plagas entre otras. El boro es considerado un micronutriente esencial para la formación y funcionamiento de las paredes celulares de las plantas [1]; sin embargo, concentraciones mayores a 300 mg B/L (ppm) son consideradas dañinas para las plantas. La Organización mundial de la Salud (WHO) [2] recomienda que el agua potable contenga un máximo de 0,5 mg B/L (ppm). Efluentes de diversas industrias contienen boro en concentraciones altas; en particular, los efluentes de la industria del ácido bórico contienen alrededor de 6000 mg B/L (ppm). En consecuencia, los efluentes de esta industria deben ser tratados de manera de evitar la contaminación de cursos de agua y napas subterráneas. En lo que respecta al procesamiento de salmueras para la obtención de productos refinados de litio (LiCl , Li_2CO_3 y Li_3PO_4) el boro es uno de los elementos que debe eliminarse de las salmueras para no interferir en la precipitación de carbonato de litio.

La elección del método para eliminar boro de una solución depende de la concentración del mismo. Entre los métodos de eliminación pueden encontrarse: adsorción, filtración con membranas, precipitación química, intercambio iónico, osmosis inversa, electrodiálisis, electrocoagulación, extracción con solventes y evaporación/cristalización [3]. Chairul et al. [4] logró eliminar el 87% del boro presente en un efluente industrial precipitándolo como un borato de calcio por agregado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Rajacovic et al. [5] y Ceylan et al. [6] estudiaron la adsorción de boro en carbón activado impregnado con diferentes compuestos orgánicos y con ácido salicílico respectivamente. La reacción entre los grupos COOH^- y OH^- del ácido salicílico y el ácido bórico da lugar a un éster cíclico (lactona) [6]. Un método efectivo para la eliminación de boro en bajas concentraciones (<1 ppm) es mediante la utilización de resinas de intercambio iónico en donde se obtiene el máximo intercambio (6,7 mg B/ g resina) a pH=8 [7].

La extracción con solventes es un método eficiente para eliminar boro en concentraciones cercanas al 1,7%. Los solventes utilizados se clasifican en tres tipos: aquellos que reaccionan con ácido bórico formando un éster neutro, solventes que extraen ácido bórico debido a solubilidad física y aquellos que reaccionan con el ion tetraborato para formar una sal compleja de boro [7].

La extracción por solvente no presenta restricción en cuanto a la concentración de boro inicial pero sí en cuanto a la forma en la que el boro se encuentra en solución. Los solventes comerciales más eficientes eliminan boro como ácido bórico. Ran et al. [8] estudió la extracción de boro, de una salmuera utilizando 2-ethylhexanol en kerosén como solvente. La salmuera contenía 2480 mg B/L y logró una eliminación del 99,5%. Xiaowu et al. [9] también estudió la eliminación de boro de una salmuera, conteniendo 14,84 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{L}$ mediante el empleo de *2-butyl-1-n-octanol* logrando eliminar el 99,63% del boro presente.

Un solvente comercial específico para ácido bórico es *2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol* (TMPD); este diol reacciona con el ácido bórico formando un éster neutro. La reacción del TMPD con el ácido bórico es muy selectiva y es característica de los compuestos diólicos, ya que la distancia entre los grupos OH^- del TMPD coinciden con la distancia entre los grupos OH^- de la molécula de H_3BO_3 [10]. Mohapatra et al. [11] estudió la eliminación de boro de aguas residuales utilizando *2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol* disuelto en tetracloruro de carbono. Se sabe que los dioles son solubles en alcoholes de cadena larga siendo éstos menos tóxicos que el CCl_4 . Fortuny et al. [12] estudió la eliminación de boro de soluciones sintéticas utilizando una solución de decanol y kerosén como solvente del *2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol*. Así mismo, Turner and Williamson [13] encontraron que el n-octanol puro es capaz de extraer boro de soluciones acuosas. El uso de n-octanol como disolvente de bajo costo del *2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol* (TMPD) parecería ser una buena opción para eliminar ácido bórico de diferentes soluciones acuosas. En este trabajo se estudió la eliminación de ácido bórico de soluciones

acuosas mediante extracción líquido-líquido utilizando 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD) disuelto en una solución de n-octanol-kerosén. Se probó esta técnica extractiva en soluciones acuosas sintéticas de ácido bórico de distintas concentraciones, en una salmuera natural purificada y en un agua madre del proceso de obtención de ácido bórico. Las concentraciones en las soluciones acuosas estudiadas variaron desde 204 mg B/L (ppm) hasta 6500 mg B/L (ppm). Se determinaron los coeficientes de reparto, la concentración óptima de TMPD que permite la mayor extracción, así como también la eficiencia en la regeneración de las soluciones orgánicas. También se estudió la extracción en etapas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las soluciones sintéticas a ensayar se prepararon a partir de ácido bórico y cloruro de sodio de calidad analítica (marca Cicarelli); el agregado de cloruro de sodio permite que la separación de fases sea más rápida y además favorece la extracción debido al aumento en la salinidad de la solución inorgánica. Una concentración alta de electrolitos aumenta la eficiencia de la extracción debido a que cuando la salinidad aumenta, la concentración de agua libre (agua no acomplejada) decrece ya que los iones necesitan de cierta cantidad de agua de hidratación [8]. También se estudió la eliminación de boro de una salmuera natural purificada, es decir luego de ser sometida a un proceso de eliminación de Mg^{2+} y Ca^{2+} por agregado de cal. Por último se ensayó con un agua madre del proceso de obtención de ácido bórico. El pH de las soluciones estudiadas fue igual a 3 ó 5 dependiendo de la solución. Como agente extractante se utilizó 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD) (Aldrich 97%) cuyo peso molecular es igual a 146,23 g/mol. Debido a que el extractante se encuentra en estado sólido debe disolverse de manera de obtener una solución extractante. Se empleó n-octanol (Merk) como modificador de fase y el kerosén (calidad comercial) para mejorar la visualización de la separación de fases.

Se prepararon soluciones de n-octanol en kerosen con concentraciones del alcohol

iguales a 25, 50 y 75 % v/v. A su vez cada una de estas soluciones se utilizaron como solvente del TMPD obteniéndose soluciones con concentraciones del diol iguales a: 0; 1,5; 3,7; 5,9 y 7,3 % p/v (0 M; 0,1 M; 0,25 M; 0,4 M y 0,5 M). En todos los ensayos se combinó la solución inorgánica con la extractante en una proporción 1:1.

Las soluciones de stripping y lavado utilizadas para la regeneración de las soluciones orgánicas se prepararon utilizando reactivos calidad analítica (Cicarelli). La composición de la solución de stripping fue: 0,2 M de Na(OH) y 0,3 M de NaCl mientras que la composición de la solución de lavado fue 0,5 M de NaCl acidificada con HCl (c) hasta llegar a pH 3. Las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (880 hPa).

Se realizaron ensayos batch utilizando una ampolla de decantación en donde se combinó la solución inorgánica con la solución extractante. El sistema se agitó durante 20 minutos a 350 rpm; transcurrido ese tiempo se dio lugar a la separación de las fases. El contenido de boro de la solución inorgánica se determinó mediante la técnica absorciométrica de Azomethin H utilizando un espectrofotómetro UV-visible, marca Beckman modelo DU 520, trabajándose a una longitud de onda igual a 414 nm. Se obtuvieron los espectros infrarrojos de las soluciones orgánicas, tanto antes como después de la extracción, así como la del ácido bórico utilizado para preparar las soluciones. Estos espectros se obtuvieron mediante un espectrómetro IR, marca Perkin Elmer, modelo GX N° 76594/5/6.

Las composiciones químicas de las soluciones ensayadas se muestran en la Tabla 1. El coeficiente de reparto del ácido bórico en cada fase se determinó de acuerdo a la ecuación (1):

$$D = [H_3BO_3]_{fo} / [H_3BO_3]_{fi} \quad (1)$$

donde: $[H_3BO_3]_{fo}$ y $[H_3BO_3]_{fi}$ son las concentraciones molares de ácido bórico en las fases orgánicas e inorgánicas respectivamente.

Tabla 1: Composición de las soluciones ensayadas.

Sol.	Concentraciones, mg/L					
	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	204	1,8x10 ⁴	-	11,5x10 ⁴	-	-
2	973	2,0x10 ⁵	1,9x10 ⁴	1,2x10 ⁵	535,9	162,9
3	1.069	1,8x10 ⁴	-	11,5x10 ⁴	-	-
4	6.500	9,2x10 ³	4,8x10 ⁴	2,8x10 ⁴	-	-

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Extracción de boro sin 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD)

Para analizar la influencia del octanol y el kerosén sobre la extracción de boro se realizaron ensayos batch, mezclando la solución 3 (Tabla 1) con octanol y kerosén respectivamente, en una proporción 1:1 en una ampolla de decantación. Se procedió de la manera descrita anteriormente. La cantidad de boro eliminada de la solución se expresa como %E. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Coeficiente de reparto y %E.

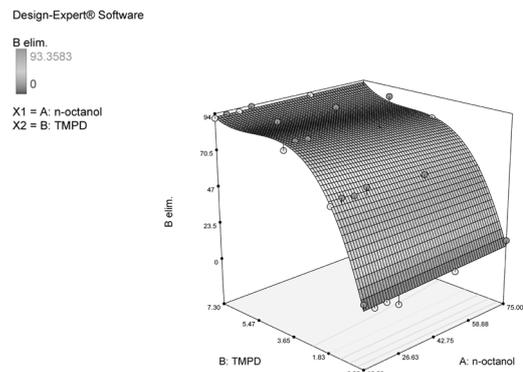
Componente orgánico	D	%E
Kerosene 100%	0,02	2,29
n-octanol 100%	0,21	17,8

El Kerosén no extrae boro (D=0,02); por otro lado, el n-octanol extrae una cantidad considerable de boro de la solución inorgánica (D=0,21). Esto indicaría que el n-octanol colaboraría con el TMPD en la extracción del boro de soluciones acuosas. El coeficiente de reparto obtenido cuando se utiliza n-octanol es mayor que aquel reportado por [13] (D>0,1) mientras que el coeficiente de reparto para el kerosén es similar al reportado por [12] (D≈0,02).

Extracción de boro con 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD)

Se estudió la eficiencia de la extracción para las distintas concentraciones de TMPD especificadas anteriormente de manera de estudiar en qué medida el exceso de TMPD favorece la extracción de boro. La solución

inorgánica 3 (Tabla 1) se combinó con las soluciones extractantes conteniendo 10,5; 15; 20; 25; 50 y 75 %v/v de n-octanol. Los datos obtenidos se procesaron con el software Design-Expert® de manera de obtener un modelo estadístico de la extracción y la superficie de respuesta correspondiente al modelo (Figura 1).


Figura 1: Superficie de respuesta en base al modelo estadístico.

La ecuación de ajuste de los resultados es la siguiente:

$$\%E = a + b[A] + c[B] - d[A][B] - e[B]^2 + f[A][B]^2 + g[B]^3 \quad (2)$$

donde: a=4,67; b=0,051; c=51,045; d=0,087; e=9,928; f=0,011 y g=0,626. A=concentración de n-octanol, B=concentración de TMPD y R²=0,9906.

Cuando la concentración de TMPD es cero la extracción de boro aumenta, de (0 a 12,1 %) como era de esperarse, al aumentar la concentración de n-octanol en la solución extractante. En la Figura 4 se observa que para concentraciones de TMPD>0 la concentración de n-octanol no influye sobre la eliminación de boro. Siendo esto evidente en la ecuación de ajuste (ecuación 2).

Hasta concentraciones iguales a 1,5 %p/v de TMPD la curva presenta una pendiente importante, la cual va disminuyendo a medida que la reacción es empujada gradualmente hacia la formación del éster, como consecuencia del exceso de TMPD.

La cantidad de boro eliminado alcanza su valor máximo (92%) cuando la concentración de TMPD es igual a 7,3 % p/v, mientras que

para 3,7 % p/v TMPD se obtiene, en promedio, una eliminación de boro igual al 80%. Se decidió, debido al costo del TMPD, trabajar con soluciones extractantes con concentraciones de TMPD iguales a 3,7 % p/v.

Influencia de la concentración inicial de boro

Para analizar la influencia de la concentración inicial de boro, se realizaron ensayos con distintas soluciones inorgánicas. Estas soluciones se combinaron con una solución extractante conteniendo 25% v/v de n-octanol y 0,25 M de TMPD. En la Tabla 3 se muestran las composiciones iniciales de las soluciones inorgánicas, la cantidad de boro eliminada de ellas luego de la extracción y el coeficiente de reparto.

Tabla 3: Concentraciones iniciales de las soluciones estudiadas, coeficiente de reparto y cantidad de boro eliminado.

Sol.	[B] (ppm)	[B] M	%E	D
1	204	0,019	93,5	14,40
2	973	0,090	96,2	24,84
3	1.069	0,099	84,1	4,54
4	6.500	0,601	86,1	6,22

Para las dos soluciones sintéticas ensayadas se obtuvieron %E similares considerando que la Relación Molar (RM) varió de 2,5 a 12,5. Esto significa que la concentración de TMPD igual a 3,7 % p/v puede utilizarse con igual eficiencia, para un amplio rango de concentraciones iniciales de boro. Las soluciones 2 y 3 poseen concentraciones de boro similares, sin embargo, la solución 2 es una salmuera natural (Ver Tabla 1), y debido a su salinidad la extracción de boro se ve beneficiada. La relación molar para la solución 4 es $RM=0,42$, por lo que se debería haber eliminado mucho menos boro que el realmente se eliminó, esta solución contiene Na_2SO_4 en concentraciones altas (0,50 M) además de NaCl por lo que el efecto salting-out de esta solución es más notorio [8].

Extracción en etapas

Es sabido que cuando una extracción por solvente se lleva a cabo en etapas se obtie-

nen mejores resultados que cuando la operación se lleva a cabo en una única etapa. Se realizaron ensayos de extracción en etapas utilizando dos soluciones extractantes, conteniendo bajas concentraciones del extractante para reducir los costos operacionales. Las soluciones extractantes utilizadas contenían: 5%v/v de n-octanol una y la otra 9%v/v n-octanol, la concentración de TMPD en ambas fue 1,5% p/v. Para concentraciones de n-octanol menores al 5% v/v, el TMPD no se disolvió completamente. Para los ensayos se utilizó la solución 3 (ver Tabla 3).

Los resultados de las extracciones múltiples, comparados con aquellos obtenidos en una única etapa se muestran en la Tabla 4.

Para la relación molar $RM = 1$ y concentraciones de n-octanol iguales a 5 y 9% v/v se obtuvo un %E similar a aquel que se observa en la Figura 4, en donde la concentración del alcohol es mucho mayor. Esto reafirma que la concentración de n-octanol no influye sobre la eliminación de boro.

Tabla 4: %E en una y cuatro etapas extractivas utilizando diferentes concentraciones de n-octanol.

Fase orgánica	Etapas	%E
n-octanol 5% v/v ; $RM = 1$	1	53
n-octanol 5% v/v ; $RM = 1$	4	97
n-octanol 9% v/v ; $RM = 1$	1	64
n-octanol 9% v/v ; $RM = 1$	4	98

Como era de esperarse, se obtuvieron mejores resultados al realizar la extracción en cuatro etapas. Sin embargo, la cantidad de TMPD total utilizadas es casi equivalentes a la utilizada para obtener el mismo %E utilizando una $RM=5$ en un único ensayo batch lo que se considera una desventaja. Por otro lado, el mayor volumen involucrado en las cuatro etapas extractivas se compensa con la baja concentración de alcohol en la solución extractante.

Regeneración de la solución extractante

Finalizadas las extracciones, las fases orgánicas de cada uno de los ensayos fueron

regeneradas utilizando una solución stripping de Na(OH) 0,2 M y NaCl 0,3 M y luego una solución de lavado con NaCl 0,5 M acidificada con HCl concentrado. La solución extractante regenerada se utilizó dos veces más para eliminar boro de alícuotas de la Solución 3. La eficiencia de estas extracciones se comparó con aquella en donde se utilizó una solución orgánica "nueva", de acuerdo a la ecuación 3. Donde B_0 y B_f son las concentraciones de boro iniciales y finales, respectivamente, en la solución inorgánica y n es el número de veces que se reutilizó la solución orgánica.

$$\eta_n = \frac{\left(\frac{B_0 - B_f}{B_0}\right)_n}{\left(\frac{B_0 - B_f}{B_0}\right)_1} * 100 \quad n \neq 1 \quad (3)$$

Los resultados de estas experiencias se muestran en la Tabla 5. De acuerdo a los resultados experimentales se observa que las soluciones regeneradas mantienen su capacidad extractiva.

Tabla 5: Eficiencia de la extracción (η) de soluciones orgánicas regeneradas conteniendo diferentes concentraciones de n-octanol y 7,3% p/v TMPD.

n-octanol %	TMPD %	n	%E	η %
25	7,3	0	93	100
		1	91	98
		2	86	92
50	7,3	0	92	100
		1	89	97
		2	86	93
75	7,3	0	90	100
		1	88	98
		2	86	95

CONCLUSIONES

El uso de bajas concentraciones de TMPD disuelto en una solución de n-octanol y kerosén, permite la extracción efectiva de boro de soluciones inorgánicas con un rango amplio de concentraciones iniciales de este elemento. Para relaciones molares fijas de TMPD/Boro, la cantidad de boro eliminada median-

te extracciones batch, es independiente de la concentración de n-octanol en la solución extractante. Cuando las concentraciones de n-octanol y TMPD se fijan en 25% v/v y 3,7% p/v respectivamente la cantidad de boro eliminada es independiente de la concentración inicial de boro en las soluciones sintéticas estudiadas, eliminándose más del 80% del boro para soluciones cuyas concentraciones iniciales variaron entre 204 a 1069 mg B/L. Se obtuvieron mayores eficiencias de extracción (97-98%) cuando se realizaron cuatro etapas consecutivas de extracción. Al trabajar con soluciones tales como un agua madre, del proceso de obtención de ácido bórico y una salmuera natural de la Puna argentina se observó la influencia del efecto salting-out sobre la eliminación de boro. Para el caso de la salmuera natural (976 mg B/L), se obtuvo una eliminación igual al 96,2% mientras que para el agua madre se alcanzó una eliminación del 77% aún cuando la relación molar TMPD/Boro es menor a 1. Lo antes mencionado indica que este proceso extractivo puede utilizarse para eliminar boro de soluciones de diferente naturaleza tales como aguas industriales y salmueras. Así mismo, las soluciones orgánicas pueden regenerarse casi por completo (al 95%) utilizando soluciones regeneradoras y de lavado económicas. Se mostró también que las soluciones regeneradas mantienen su capacidad extractiva aún después de dos regeneraciones.

REFERENCIAS

- [1] Brown, P.H.; Bellaloui, N.; Wimmer, M.A.; Bassil, E.S.; Ruiz, J.; Hu, H.; Pfeiffer, H.; Danel, F.; Römheld, V. (2002). Boron in plant biology. *Plant Biology*, 4, 205–223.
- [2] World Health Organization (2017). *Guidelines for Drinking-water Quality*. Fourth Edition Incorporating The First Addendum, 323-324.
- [3] Kinser, K.; Sansom, S.; Oliver, D.S. (2013). A Global Perspective on Boron Removal: Treatment Technologies and Practical Applications. *International Mine Water Association. Reliable Mine Water Technology*, 633-638.
- [4] Chairull, I.; Yu-Lin K.; Liu, J.C. (2011).

Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process. *Desalination*, 280, 146-15.

[5] Rajakovic, L.V.; Ristic, M.D. (1996). Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds. *Carbon*, 34 (6), 769-774.

[6] Ceylan Clerik, Z.; Can, B.Z.; Muthar Kocakerim, M. (2008). Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 415-422.

[7] Yonglan, X.; Jia-Qian, J. (2008). Technologies for Boron Removal. *Industrial Engineering Chemical Research*, 47, 16-24.

[8] Ran, Z.; Yingming, X.; Jianfeng, S.; Lixin, X.; Dingfeng, K.; Xue-Mei, L.; Tao, H. (2016). Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol. *Hydrometallurgy*, 160, 129-136.

[9] Xiaowu, P.; Lijuan, L.; Dong, S.; Licheng, Z.; Huifang, L.; Feng, N.; Fugen S. (2018). Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1-n-octanol. *Hydrometallurgy*, 177, 161-167.

[10] Lorenzo Santana, E.E. (2011). *Transporte de boro mediante Renewall Liquid Membrane en módulos de fibras huecas usando 2,2,4-trimetil-1,3 pentanodiol como carrier*. Proyecto final de Carrera. Escola Politècnica Superior d' Enginyeria de Vilanova i la Geltrú. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona. España.

[11] Mohapatra, D.; Chaudhury, G.; Park, K. (2008). Recovery of boron from wastewater using 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol in carbon tetrachloride. *Indian Journal of Chemical Technology*, 15, 483-487.

[12] Fortuny, A.; Coll, M.; Kedari, C.; Sastre, A. (2014). Effect of phase modifiers on boron removal by solvent extraction using 1,3 diolic compounds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89, 858-865.

[13] Turner, A; Williamson, I. (2005). N-octanol-water partitioning of chemical constituents in river water and treated sewage effluent. *Water research*, 39, 4325-4334.